

Л. В. БОРИСОВА, А. Н. ЕРМАКОВ, О. Д. ПРАСОЛОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ(VI) И ЕГО СВОЙСТВА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 13 XI 1973)

До настоящего времени соединения рения (VI) считались крайне неустойчивыми в растворах и были получены лишь в среде сухих органических растворителей в атмосфере инертных газов или в вакууме (¹, ²). В работах (³, ⁴) при изучении взаимодействия рения (V) в виде солянокислого раствора $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ с концентрированными H_2SO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ получены соединения рения (VI), о чем свидетельствовали спектры э.п.р., данные окислительного титрования и оптические спектры растворов.

В настоящей работе приведены данные об оптимальных условиях образования рения (VI) в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$, о природе образующегося соединения и некоторых его свойствах. В работе использовались 11,25 N HCl, 36 N H_2SO_4 , солянокислый раствор $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ и ReOCl_4 , полученные, как описано в (⁴), и $\text{Cs}_2[\text{ReOCl}_5]$, синтезированная по методике (⁵).

При изменении молярного соотношения концентрированных $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}]$ в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ * от 1 до 4000 наблюдается (рис. 1а) резкое изменение спектра: вместо слабых полос при 410 и 480 мμ (характерных для $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$) появляются сильная полоса при 430 и слабая при 560 мμ (характерные для Re (VI) (^{3, 4})), максимальной интенсивности которые достигают при $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}] \approx 14$. Одновременно в ультрафиолетовой области спектра (рис. 1б) происходит уменьшение интенсивности полосы при 240 мμ (принадлежащей $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$) и появление и рост сильной сложной полосы с максимумом светопоглощения в области 275—290 мμ. Оптимальной оптической плотности эта полоса достигает при $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}] \approx 14$.

Наличие сильной одиночной полосы в видимой области спектра, характерной для электронной конфигурации d' и сигналов э.п.р. (⁴), свидетельствует о принадлежности спектров соединению Re(VI).

Таким образом, оптический спектр Re(VI), наряду с полосами при 430 и 560 мμ, характеризуется и дублетной полосой при 275—290 мμ. В оптимальных условиях образования Re(VI) значения кажущихся молярных коэффициентов погашения при 275, 430 и 560 мμ соответственно равны ~6000, 3000 и 200. Отсутствие заметных изменений в спектрах светопоглощения системы в диапазоне соотношений $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}]$ от 14 до ~100 дает основание считать, что в растворе доминирует один вид соединения Re(VI). При сильном возрастании относительной концентрации H_2SO_4 происходят изменения в спектрах, которые в области $d-d$ -полосы проявляются в виде некоторых изменений ее формы и интенсивности, а в у.-ф. области в виде смещения максимума в дальнюю у.-ф. область, что может быть связано как со ступенчатостью комплексообразования в сульфатнохлоридной среде, так и с окислением Re(VI) до Re(VII).

* При отношении $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}]$ до ~1000 использовалась $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в HCl; при больших избытках H_2SO_4 использовалась $\text{Cs}_2[\text{ReOCl}_5]$.

Однако из-за сильного перекрытия полос в спектре этой части системы их анализ производился нами с использованием ЭВМ, что является темой самостоятельного сообщения (6).

На оптимальные условия образования рения (VI) в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$ изучено также влияние концентрации H_2SO_4 . На рис. 2 приведены спектры растворов, содержащих постоянные концентрации Re, HCl и переменные H_2SO_4 при постоянном общем объеме. Было найдено, что при уменьшении $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ от 18 до 11 M характер спектра в

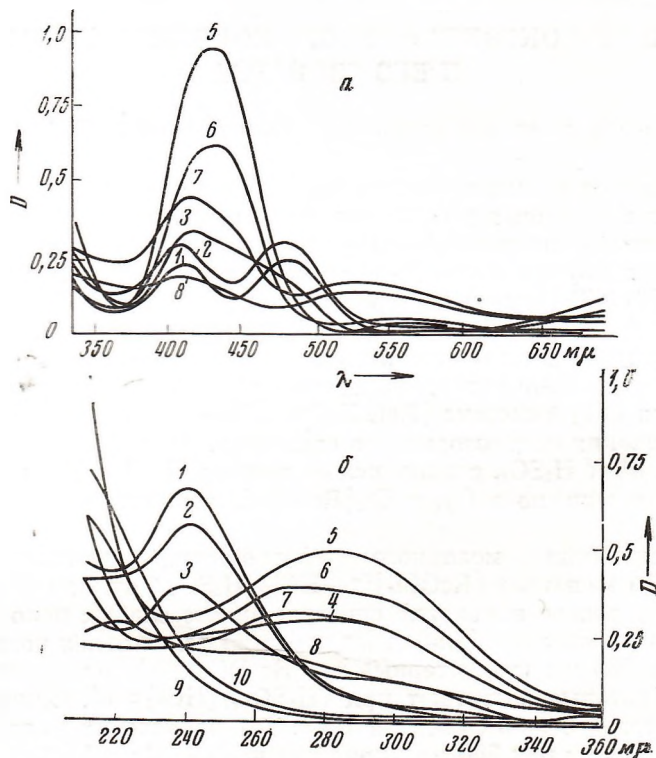


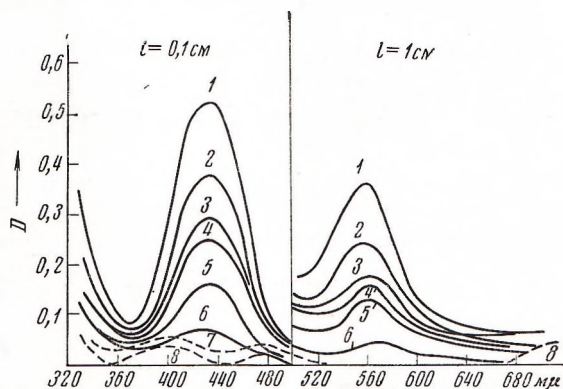
Рис. 1. Изменение спектров светопоглощения в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ для видимой (а) и у.ф. областей (б) в зависимости от молярного соотношения $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}]$: 1 — $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ в HCl, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 7, 5 — 14, 6 — 80, 7 — 150, 8 — 800, 9 — 1500, 10 — 3500. $[\text{Re}]=8,3 \cdot 10^{-5}$ M, $l=1$ см

видимой области сохраняется, однако наблюдается постепенный спад интенсивности полос при 430 и 560 мμ (кривые 1—6). В интервале 9—7 M H_2SO_4 образования соединения Re(VI) не происходит и спектры растворов (кривые 7, 8) аналогичны спектрам исходного оксохлоридного комплекса Re(V) (λ_{max} 410, 480 и 750 мμ). В у.ф. области спектров наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 275 мμ и появление, а также рост полосы при 240 мμ, характеризующей $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$. Поскольку интенсивности полос в у.ф. области для Re(V) ($\epsilon_{240} \approx 6300$) и Re(VI) ($\epsilon_{275} \approx 6000$) близки, присутствие рения (V) в растворах отчетливо наблюдается уже при добавлении 15,5 M H_2SO_4 , доля которого возрастает при дальнейшем уменьшении концентрации H_2SO_4 . Таким образом, оптимальным условиям образования Re(VI) в системе соответствует использование концентрированной H_2SO_4 .

Для исследования природы образующегося соединения рения (VI) нами было выделено твердое вещество из растворов концентрированных H_2SO_4 и HCl при их соотношении от 14 до 70 действием хлорида тетрафенилфосфония в H_2SO_4 . Соль, выпадающая при стоянии в атмосфере азота,

отфильтровывалась, промывалась небольшими порциями хлороформа и анализировалась на содержание рения, хлора и серы. Было найдено, что хлор входит в состав соединения (соотношение $\text{Re}:\text{Cl}=1:5$). Сульфат-ион отсутствовал. Полученные данные указывали на образование в изучаемых условиях анионного хлоридного комплекса рения (VI). Соединение рения (VI) с ТФФ экстрагировалось в хлороформ и дихлорэтан. Оптический спектр хлороформного экстракта характеризуется интенсивными полосами поглощения при 290, 430 и 580 м μ .

Рис. 2. Изменение спектров светопоглощения в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\Sigma V=21$ мл; 1,3 мл 11,25 N HCl; 19,7 мл H_2SO_4) в зависимости от концентрации H_2SO_4 : 1 — 18 M, 2 — 16,8, 3 — 15,5, 4 — 14, 5 — 13,25, 6 — 12, 7 — 9,5, 8 — 7. $[\text{Re}]=2,5 \cdot 10^{-3}$ M, 7, 8 — $l=5$ см



Сравнение спектров полученных нами соединений рения (VI) в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$ в оптимальных условиях и спектра хлороформного экстракта ионного ассоциата соединения рения (VI) с ТФФ с данными, приведенными в работе (1), для спектров ионных ассоциатов оксопентахлоридного комплекса рения (VI) с органическими катионами в хлороформе (полученных другим путем) позволяет прийти к выводу об образовании в нашей системе оксопентахлоридного комплекса Re(VI) состава $[\text{ReOCl}_5]^-$.

Небольшой избыток H_2SO_4 в оптимальных условиях образования Re(VI) по сравнению с HCl, а также общепизвестные данные о большей прочности хлоридных комплексов по сравнению с сульфатными, — все это согласуется с образованием хлоридного комплекса Re(VI) в изучаемой системе. К тем же выводам приводит исследование системы $\text{Re(VI)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$, где в качестве Re(VI) взята готовая соль ReOCl_4 . При добавлении незначительных количеств HCl к раствору ReOCl_4 в концентрированной H_2SO_4 возникает спектр (рис. 3, 2), аналогичный $[\text{ReOCl}_5]^-$.

Интересно отметить, что $[\text{ReOCl}_5]^-$ нам не удалось получить в растворах концентрированной HCl. При растворении ReOCl_4 в ледяной 11,25 N HCl мгновенно появляющаяся красно-фиолетовая окраска тотчас же исчезает (4). Сигналы э.п.р. в этих растворах не наблюдались. Все это показывает, что H_2SO_4 , являясь необходимым компонентом окислительно-восстановительной системы, играет также роль разбавителя, понижающего в системе концентрацию воды, вносимую с HCl, и препятствуя гидролизу Re(VI) , создает условия его стабилизации. Имеются все основания полагать, что природа соединения рения (VI), образующегося в системе $\text{Re(V)}-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{HCl}$ (4), аналогична рассмотренной здесь.

В оптимальных условиях образования Re(VI) исследовалась устойчивость его во времени. Визуальное наблюдение показало, что растворы меняют окраску от красно-коричневой через малиново-вишневую до голубой. Установлено, что изменения происходят быстрее, если растворы находятся в контакте с атмосферой. Изменения окраски сопровождаются изменением спектров светопоглощения (рис. 4). Было найдено, что в течение 2—3 час. интенсивность полос при λ 430 и 560 м μ практически не меняется. Лишь постепенно в течение нескольких суток интенсивность полосы при 430 м μ уменьшается, в то время как при 560 м μ растет. По достижении

максимальной оптической плотности при λ 560 мμ из растворов выпадает осадок, в состав которого входят рений и сульфат-ион в соотношении, равном 1 : 1. Происходящие в системе изменения сильно зависят от концентрации рения. Рост D_{560} не пропорционален $[\text{Re}]$. Анализ полученной информации позволяет сделать вывод, что $[\text{ReOCl}_5]$ -устойчив в оптимальных условиях в течение нескольких часов, а затем под воздействием

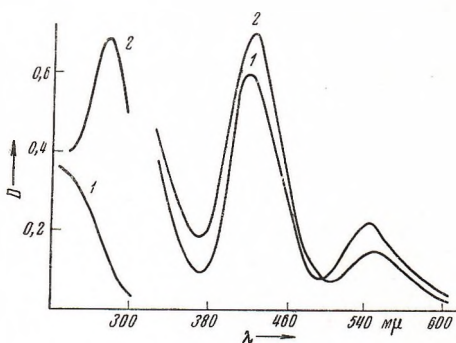


Рис. 3

Рис. 3. Спектры растворов ReOCl_4 в концентрированной H_2SO_4 : 1 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{Cl}^-] \approx 25\,000$; 2 — при добавлении HCl до $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{Cl}^-] \approx 600$

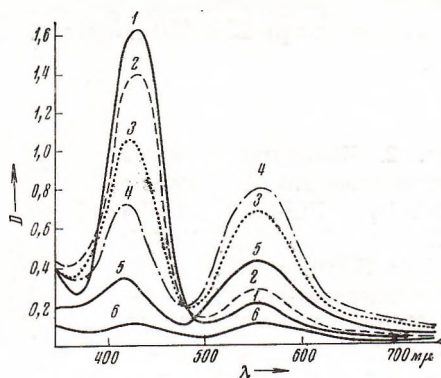


Рис. 4

Рис. 4. Изменение спектров светопоглощения в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ во времени; $[\text{Re}] = 0,75 \cdot 10^{-2}$ М. Молярное отношение $[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{HCl}] = 15,0$. Номера кривых соответствуют числу суток

атмосферной влаги претерпевает сначала димеризацию, а затем диспропорционирование с образованием нерастворимого оксисульфата рения.

Исследование системы $\text{Re (V)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$ в зависимости от концентрационных условий и времени позволяет предложить простой способ получения устойчивого оксопентахлоридного комплекса рения (VI).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. J. Brisdon, D. A. Edwards, Inorg. Chem., v. 7, № 9, 1898 (1968). ² D. A. Edwards, R. T. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., № 1, 89 (1972). ³ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, Авт. свид. № 325814, 1970. ⁴ Л. В. Борисова, И. Н. Маров и др., ЖНХ, т. 16, № 11, 3026 (1971). ⁵ Б. Н. Иванов-Эмин, Д. К. Чакрабарти, А. И. Ежов, ЖНХ, т. 11, 1379 (1966). ⁶ Л. В. Борисова, И. И. Антипова-Каратаева, А. Н. Ермаков, Тез. докл. на XV Международ. конфер. по координационной химии, «Наука», 1973.